

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-319652

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-139152

(71)Applicant : SONY, CORP

(22)Date of filing : 11.05.2000

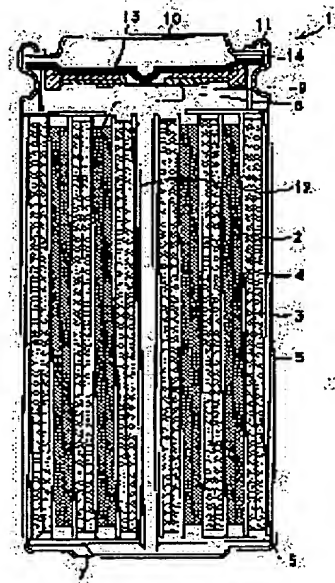
(72)Inventor : HOSOYA YOSUKE

(54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND THEIR MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a cycle characteristic at a high temperature.

SOLUTION: A non-aqueous electrolyte battery is comprised of a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode contains a lithium transition metal composite oxide, which is represented by a general formula $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (in the formula, A represents at least one kind selected from among Al, Cr, V, Mn, or Fe, B represents at least one kind selected from Mg or Ca, and x, y, z are in the following ranges: $0.9 \leq x < 1$; $0.001 \leq y \leq 0.05$; and $0.001 \leq z \leq 0.05$), as a positive active material.



Best Available Copy

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-26085

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.12.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-319652

(P2001-319652A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-139152(P2000-139152)

(22) 出願日 平成12年5月11日 (2000. 5. 11)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 細谷 洋介

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

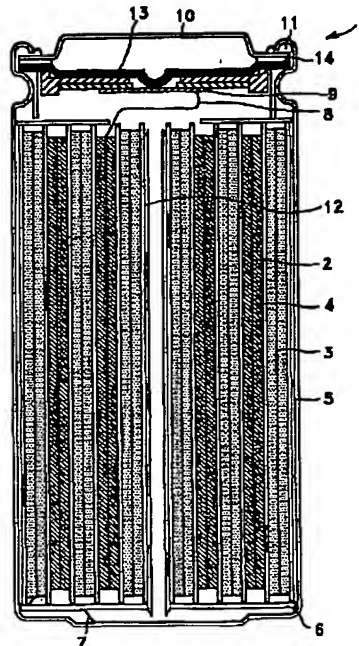
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質電池、並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温におけるサイクル特性を向上させる。

【解決手段】 正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極は、正極活物質として、一般式 $LiCo_xAyBzO_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $LiCo_xAyB_zO_2$ (式中、A は、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有することを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 正極と、負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備え、
上記正極は、正極活物質として、一般式 $LiCo_xAyB_zO_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 コバルト化合物と、リチウム化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを所定の割合で混合する混合工程と、
上記混合工程で得られる混合物を焼成することにより、一般式 $LiCo_xAyB_zO_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表される化合物を得る焼成工程とを有し、
上記混合工程において、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いることを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項4】 正極と、負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、
上記正極を作製する際に、
コバルト化合物と、リチウム化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを所定の割合で混合する混合工程と、
上記混合工程で得られる混合物を焼成することにより、一般式 $LiCo_xAyB_zO_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、

$0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表される化合物を得る焼成工程とを有し、
上記混合工程において、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質及びその正極活物質を用いた非水電解質電池、並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、各種電子機器の小型化、コードレス化に伴い、その駆動用電源としての二次電池に対して、高容量化、軽量化の要求が強くなりつつある。リチウム二次電池は従来の二次電池に比較して高容量化を図れることから、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブを利用した電池に対して、種々の提案がなされている。

【0003】 上記電池の正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物が知られている。なかでも $LiCoO_2$ はリチウムイオンの拡散に有利な層状構造をとり、また、リチウムイオンの脱ドーブ・再ドーブに対して構造が安定であるため、実用化が先行している。また、 $LiNiO_2$ は同様に層状構造をとり、低コスト、高容量といった利点があるが、 $LiCoO_2$ に比較するとリチウムイオンの脱ドーブ・再ドーブに伴う相変化が激しく、リチウムイオン電池の正極活物質として用いた場合には、充放電サイクルに伴い層状構造が崩れ、容量低下を引き起こすといった欠点がある。

【0004】 $LiNiO_2$ に関しては、上記の欠点を改善するための方法として、ニッケルの一部を異種元素により置換する方法が検討されてきた。例えば、特開平5-325966号公報や特開平5-299092号公報にあるように、層状構造を安定化するために、ニッケルの一部をコバルトやマンガで置換する方法や、また、特開平6-150929号公報にあるように、充電時にリチウムが脱ドーブされて不安定になったリチウム層を維持するために、リチウムの一部をナトリウムあるいはカリウムで置換する方法が提案されてきた。

【0005】 また、ニッケルに対して、複数の元素で置換する方法も検討され、例えば特開平9-92285号公報にあるように、コバルト、アルミニウム、ホウ素、マグネシウムの中から選ばれた複数の元素で置換することにより、充放電サイクル特性を改善した例や、特開平10-208744号公報にあるようにマグネシウム、ホウ素、又はガリウム等の遷移金属元素で置換することにより、サイクル特性、レート特性、電池の信頼性を改

善した例が報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 LiCoO_2 では、本来その層状構造が安定であるため、 LiCoO_2 を使用したリチウムイオン電池は、 LiNiO_2 を使用した場合に比較して良好なサイクル特性を有している。このため LiCoO_2 は異種元素置換等を行うまでもなく、実用に供されてきた。しかし、近年の集積回路の高密度化、高速化によって機器内部温度の高温化が進んでおり、また、携帯機器に求められる耐環境性も厳しくなりつつある。このため、リチウムイオン電池の用途拡大を図る場合には、高温時のサイクル特性など、電池の耐環境性も向上させる必要がある。

【0007】これまでの LiCoO_2 での異種元素置換は、特開昭62-124707号公報にあるように、アルミニウム、インジウム、スズでコバルトを置換することによる電子伝導性の向上や、特開平4-253162号公報での、ホウ素、ビスマス、鉛でコバルトを置換することによるサイクル特性の向上が報告されている。

【0008】しかしながら、本発明者らが LiCoO_2 のコバルトをアルミニウム、インジウム、スズで置換したところ、充放電効率あるいは容量が著しく低下した。また、ホウ素、ビスマス、鉛でコバルトを置換したところ、高温時の保存特性が著しく低下した。いずれの場合も実用上は不十分であると言わざるを得ない。また、特開平9-92285号公報においても、 LiCoO_2 の一部をアルミニウム又はマグネシウムで置換した場合には、逆にサイクル特性が悪化するという記載がある。

【0009】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高温におけるサイクル特性を向上させた正極活物質及びそれを用いた非水電解質電池、並びにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の正極活物質は、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x、y、zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有することを特徴とする。

【0011】上述したような本発明に係る正極活物質では、 LiCoO_2 におけるCrの一部を、Al、Cr、V、Mn又はFeからなる第1の群と、Mg又はCaからなる第2の群とを特定の量で組み合わせて固溶した化合物を用いているので、常温時のみならず、高温時の安定性が向上する。

【0012】また、本発明の非水電解質電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質

とを備え、上記正極は、正極活物質として、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x、y、zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有することを特徴とする。

【0013】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、 LiCoO_2 におけるCrの一部を、Al、Cr、V、Mn又はFeからなる第1の群と、Mg又はCaからなる第2の群とを特定の量で組み合わせて固溶されてなる正極活物質を用いているので、当該正極活物質の常温時のみならず、高温時の安定性が向上する。そして、そのような正極活物質を用いた本発明の非水電解質電池は、高温時の充放電特性に優れたものとなる。

【0014】本発明の正極活物質の製造方法は、コバルト化合物と、リチウム化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを所定の割合で混合する混合工程と、上記混合工程で得られる混合物を焼成することにより、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x、y、zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。）で表される化合物を得る焼成工程とを有する。そして、本発明の正極活物質の製造方法は、上記混合工程において、マグネシウム又はカルシウムの化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いることを特徴とする。

【0015】上述したような本発明に係る正極活物質の製造方法では、マグネシウム又はカルシウムの化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いているので、得られる正極活物質が安定性に優れたものとなる。

【0016】また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、上記正極を作製する際に、コバルト化合物と、リチウム化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを所定の割合で混合する混合工程と、上記混合工程で得られる混合物を焼成することにより、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x、y、zは、それぞれ $0.9 \leq x$

5
 $< 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表される化合物を得る焼成工程とを有する。そして、本発明の非水電解質電池の製造方法は、上記混合工程において、マグネシウム又はカルシウムの化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いることを特徴とする。

【0017】 上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、正極活物質を作製する際に、マグネシウム又はカルシウムの化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いているので、得られる正極活物質が安定性に優れたものとなり、高温時の充放電特性に優れた非水電解質電池が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0019】 図1は、本発明に係る非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、帯状の正極2と、帯状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。

【0020】 上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0021】 そして、本発明の非水電解液電池1では、正極活物質として、一般式 $LiCo_xA_yB_zO_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いる。

【0022】 リチウムコバルト複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ で表される六方晶系に属しており、コバルト層と、酸素層と、リチウム層とが秩序的に積層して構成される結晶構造を有している。しかし、充電が進むとリチウム層からリチウムが脱離して構造が不安定化し、層状構造の一部が崩壊する。充放電、すなわちリチウムの挿入脱離が繰り返されると、徐々に構造の崩壊が進行し、容量の減少つまりサイクル劣化を引き起こす。高温環境下では、構成原子の熱振動が激しくなるため、上述の崩壊過程が促進され、結果としてサイクル劣化も、より促進されることになる。

【0023】 そこで、コバルトの一部を、酸素との結合エネルギーの大きいアルミニウムやクロム等で置換すると、リチウムが抜けた充電状態の構造が強固になり、サイクル特性を向上させることができる。しかしながら、結晶系内に、性状の異なる原子を存在させることとなるため、結晶内でのリチウムイオンの拡散を阻害することになり、容量及び充放電効率が低下する。

【0024】 また、リチウムやコバルトを、価数の異なるマグネシウムやカルシウムで置換すると、電子伝導性が向上することが知られている(例えばSolid Ionics 93 (1997) 227)。しかし、マグネシウムやカルシウムによる置換量が大きくなると、容量の減少を招くのみならず、結晶構造の崩壊を促進する。

【0025】 そこで本発明者らは、リチウムコバルト複合酸化物について、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄からなる第1の群と、マグネシウム又はカルシウムからなる第2の群による、少量での置換を鋭意検討した結果、両方の群を組み合わせる用いた場合に、高容量で優れた高温特性を示すことを見出した。

【0026】 すなわち、発明では、正極活物質の化学式を、一般式 $LiCo_xA_yB_zO_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x, y, zは、それぞれ $0.9 \leq x < 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で規定する。

【0027】 ここで、xが0.9より小さい場合には、充放電に寄与するコバルトが減少するために容量が減少する。また、yが0.05よりも大きい場合には、上述したように結晶内でのリチウムイオンの拡散が阻害され、容量及び充放電効率が低下してしまう。この弊害を抑制するためには、yは0.05以下が好ましく、より好ましくは0.03以下がよい。また、zが0.05より大きい場合も、上述のように容量の減少、サイクル劣化が進行するため、zは0.05以下が好ましい。

【0028】 上述したような組成を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、常温時のみならず、高温時においても安定性が向上する。そして、このようなリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた本発明の非水電解液電池1は、高温時の充放電特性、サイクル特性に優れたものとなる。

【0029】 また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0030】 負極3は、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。負極集電体としては、リチウムと合金を作らない金属箔等を挙げることができるが、なかでも銅箔やニッケル箔等が好ましい。

【0031】 負極活物質としては、リチウムを含まずリチウム容量(リチウムがドーブされ得る量)が大きい炭素質材料や合金材料、あるいはポリアセチレン等のポリマが用いられる。上記炭素質材料としては、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物

焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0032】また、上記合金材料としては、リチウムと合金形成可能な金属元素をMとしたとき、化学式 $M_x M'_y Li_z$ (M' はLi元素及びM元素以外の1つ以上の金属元素である。また、 x は0より大きい数値であり、 y 、 z は0以上の数値である。)で表される化合物である。さらに半導体元素であるB、Si、As等の元素も金属元素に含めることとする。例示するならば、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Yの各金属とそれらの合金化合物、 $Li-Al$ 、 $Li-Al-M$ (M は2A、3B、4B族遷移金属元素のうち1つ以上からなる。)、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 等である。

【0033】リチウムと合金可能な元素としては、3B族典型元素を用いるのが好ましく、好ましくはSi又はSn、更に好ましくはSiである。例示するなら、 $M_x Si$ 、 $M_x Mn$ (M は各々、Si又はSnを除く1つ以上の金属元素)で表される化合物で、具体的には、 SiB_4 、 SiB_6 、 $Mg_2 Si$ 、 $Mg_2 Sn$ 、 $Ni_2 Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5 Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WS_i_2 、 $ZnSi_2$ 等である。

【0034】さらに1つ以上の非金属元素を含む、炭素を除く4B族以外の金属元素が含まれていても良い。例示するならば、 SiC 、 $Si_3 N_4$ 、 $Si_2 N_2 O$ 、 $Ge_2 N_2 O$ 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_x ($0 < x \leq 2$)、 $LiSiO$ 、 $LiSnO$ 等である。

【0035】負極活物質には上述したような材料を2種以上混合してもかまわない。上記材料へのリチウムのドーピングは電池作製後に電池内で電気化学的に行われても良く、電池作製後又は電池作製前に、正極又は正極以外のリチウム源から供給され電気化学的にドーピングされても構わない。または、材料合成の際にリチウム含有材料として合成され、電池作製時に負極に含有されていても構わない。

【0036】負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。また、負極2としては、負極活物質となる例えば金属リチウム箔を用いても良い。

【0037】セパレータ4は、正極2と負極3との間に配され、正極2と負極3との物理的接触による短絡を防止するものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用

いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば50 μm 以下が好ましい。

【0038】非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液を用いる。

【0039】非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、スルホラン、メチルスルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジエチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0040】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0041】上述したような本発明に係る非水電解液電池1では、正極活物質として、一般式 $LiCoxAyBzO_2$ (式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、 x 、 y 、 z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いているので、常温時のみならず、高温時においても正極活物質の安定性が向上し、高温時の充放電特性に優れたものとなる。

【0042】そして、このような正極活物質を用いた非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして作製される。

【0043】まず、以下のようにして、本発明に係る正極活物質を合成する。

【0044】本発明に係る、一般式 $LiCoxAyBzO_2$ (式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選

ばれる少なくとも 1 種を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極活物質は、コバルト化合物と、リチウム化合物、及びアルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる元素の化合物と、さらにマグネシウム又はカルシウムの化合物とを所定の割合で混合し、この混合物を焼成して得られる。焼成温度、焼成時間は特に限定されるものではない。

【0045】具体的には、式中の x , y , z が、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数となるようにする。

【0046】上記コバルト化合物としては、炭酸コバルト、硝酸コバルト等の無機塩、又は酸化コバルト等の酸化物や水酸化物を制限無く用いることができる。リチウム化合物、及びアルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる元素の化合物についても同様に無機塩、酸化物、水酸化物等を用いることが可能である。

【0047】マグネシウム又はカルシウム化合物についても同様に無機塩、酸化物、水酸化物等を用いることが可能であるが、マグネシウム又はカルシウム原子を結晶内に良好に分散・固溶するためには分解温度の低い無機塩を用いることが好ましい。そのため、マグネシウム又はカルシウム供給原料としては、反応性が高いことから炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩を用いることが有効である。

【0048】そして、正極 2 は、上述のようにして得られた正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0049】負極 3 は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0050】以上のようにして得られる正極 2 と、負極 3 とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 4 を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0051】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶 5 の底部に絶縁板 6 を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード 7 の一端を負極 3 に圧着させ、他端を電池缶 5 に溶接する。これにより、電池缶 5 は負極 3 と導通をもつこととなり、非水電解液電池 1 の外部負極となる。また、正極 2 の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード 8 の一端を正極 2

に取り付け、他端を電流遮断用薄板 9 を介して電池蓋 10 と電気的に接続する。この電流遮断用薄板 9 は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋 10 は正極 2 と導通をもつこととなり、非水電解液電池 1 の外部正極となる。

【0052】次に、この電池缶 5 の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0053】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット 11 を介して電池缶 5 をかしめることにより電池蓋 10 が固定されて円筒型の非水電解液電池 1 が作製される。

【0054】なお、この非水電解液電池 1 においては、図 1 に示すように、負極リード 7 及び正極リード 8 に接続するセンターピン 12 が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置 13 及び電池内部の温度上昇を防止するための PTC 素子 14 が設けられている。

【0055】なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として非水電解液を用いた非水電解液電池 1 を例に挙げて説明したが、本発明に係る非水電解質電池の構成は、上述したような構成に限定されず、非水電解質として、固体電解質や、非水電解液がマトリクスポリマによってゲル状とされてなる固体電解質を用いた場合にも適用可能である。

【0056】固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば、無機固体電解質、高分子固体電解質いずれも用いることができる。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを分散する高分子化合物とからなり、当該高分子化合物としては、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系高分子、アクリレート系高分子などを単独で、あるいは分子中に共重合又は混合して用いることができる。

【0057】ゲル状固体電解質に用いられるマトリクスポリマとしては、上述したような非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子を用いることができる。例えばポリ(ビニリデンフルオライド)やポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、又はポリ(アクリロニトリル)等を使用することができる。特に、酸化還元安定性からは、フッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0058】また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネートシール型等、その形状については特に限

定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の効果を確認するべく行われた実施例及び比較例について説明する。・アルミニウム置換量についての検討まず、つぎに示すサンプル1～サンプル8では、Coの一部を、Al比率を変えながら、AlとMgとで置換したリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いて非水電解液電池を作製し、それらの電池特性を評価した。

【0060】〈サンプル1〉市販の炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.989 : 0.001 : 0.01$ となるように混合し、アルミナ製坩堝に入れ、乾燥雰囲気中で焼成した。得られた粉末を原子吸光分析法により定量分析したところ、 $LiCo_{0.989}Al_{0.001}Mg_{0.01}O_2$ の組成が確認された。また、この粉末のX線回折測定を行ったところ、得られたパターンは、ICCD (International Centre For Diffraction Data) の36-1004にある $LiCoO_2$ のパターンに類似しており、 $LiCoO_2$ と同様の層状構造を形成していることが確認された。

【0061】以上のようにして作製した正極活物質を86重量%と、導電剤としてグラファイトを10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を4重量%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ20 μm の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥後、ローラープレス機で圧縮して帯状正極を得た。なお、この正極の充填密度を測定したところ、3.2g/cm³であった。

【0062】次に、負極として、粉末状の人造黒鉛90重量%にPVdFを10重量%混合し、NMPに分散させて負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚さ10ミクロンの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機で圧縮することで帯状負極を得た。

【0063】以上のようにして作製された帯状正極、帯状負極を多孔性ポリオレフィンフィルムを介して多数回巻回し、渦巻型の電極体を作製した。この電極体をニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、当該電極体の上下両面に絶縁板を配置した。次いで、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接し、また、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶の底部に溶接した。

【0064】一方、電解液はエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合比が1:1である混合溶媒に1mol/dm³の濃度になるようにLiPF₆を溶解して非水電解液を調製した。

【0065】最後に、上述の電極体が組み込まれた電池

缶内に電解液を注入した後、絶縁封ロガスケットを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC素子及び電池蓋を固定し、外径が18mmで、高さが65mmの円筒型非水電解液電池を作製した。

【0066】〈サンプル2〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.98 : 0.01 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0067】そして、この $LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0068】〈サンプル3〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.96 : 0.03 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.96}Al_{0.03}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0069】そして、この $LiCo_{0.96}Al_{0.03}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0070】〈サンプル4〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.94 : 0.05 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.94}Al_{0.05}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0071】そして、この $LiCo_{0.94}Al_{0.05}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0072】〈サンプル5〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.92 : 0.07 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.92}Al_{0.07}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0073】そして、この $LiCo_{0.92}Al_{0.07}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0074】〈サンプル6〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.89 : 0.1 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.89}Al_{0.1}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0075】そして、この $LiCo_{0.89}Al_{0.1}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0076】〈サンプル7〉水酸化アルミニウムを用い

ず、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Mg = 1.02 : 0.99 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0077】そして、この $LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0078】〈サンプル8〉水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムを用いず、炭酸リチウムと、酸化コバルトとを、モル比で $Li : Co = 1.02 : 1.0$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCoO_2$ を合成した。

【0079】そして、この $LiCoO_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

*

	Al	Mg	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23°C100% 容量維持率(%)	50°C100% 容量維持率(%)
サンプル1	0.001	0.010	1720	95.0	94.0	75.4
サンプル2	0.010	0.010	1700	95.0	95.3	81.8
サンプル3	0.030	0.010	1680	95.2	95.6	82.2
サンプル4	0.050	0.010	1690	94.9	94.4	82.0
サンプル5	0.070	0.010	1590	90.3	93.0	73.1
サンプル6	0.100	0.010	1470	85.5	92.2	64.9
サンプル7	0.000	0.010	1710	95.1	92.5	65.8
サンプル8	0.000	0.000	1710	95.0	93.2	72.1

【0083】Coの一部をMgのみで置換したサンプル7では、Co非置換のサンプル8に比べても容量維持率が低下してしまった。一方、Coの一部をAlとMgとで置換したサンプル1～サンプル4では、容量維持率が向上しており、常温時及び高温時でのサイクル特性が改善されていることがわかる。しかし、Alの比率が0.05を越えるサンプル5及びサンプル6の場合には、初期の充放電効率が低下してしまうほか、サイクル特性も低下してしまっている。従って、Alの添加量 y は、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ の範囲とすることが好ましいことがわかった。

【0084】・マグネシウム量についての検討

つぎに示すサンプル9～サンプル14では、Coの一部を、Mg比率を変えながら、AlとMgとで置換したりリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いて非水電解液電池を作製し、それらの電池特性を評価した。

【0085】〈サンプル9〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.989 : 0.01 : 0.001$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.989}Al_{0.01}Mg_{0.001}O_2$ を合成した。

【0086】そして、この $LiCo_{0.989}Al_{0.01}Mg_{0.001}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

*【0080】以上のようにして作製したサンプル1～8の非水電解液電池について、環境温度23°C、充電電圧4.20V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、放電電流1500mA、終止電圧2.75Vで放電を行い初期容量（初期放電容量）を求めた。また、初期充電容量に対する初期放電容量の比率として初期効率を求めた。さらに同じ条件で充放電を繰り返し、100サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する容量維持率を求めた。また、同様の測定を60°Cの環境下で行った。

【0081】サンプル1～サンプル8の電池について、初期容量、初期効率、23°C及び50°Cにおける100サイクル容量維持率を、Al及びMgの比率と併せて表1に示す。

【0082】

【表1】

	Al	Mg	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23°C100% 容量維持率(%)	50°C100% 容量維持率(%)
サンプル1	0.001	0.010	1720	95.0	94.0	75.4
サンプル2	0.010	0.010	1700	95.0	95.3	81.8
サンプル3	0.030	0.010	1680	95.2	95.6	82.2
サンプル4	0.050	0.010	1690	94.9	94.4	82.0
サンプル5	0.070	0.010	1590	90.3	93.0	73.1
サンプル6	0.100	0.010	1470	85.5	92.2	64.9
サンプル7	0.000	0.010	1710	95.1	92.5	65.8
サンプル8	0.000	0.000	1710	95.0	93.2	72.1

【0087】〈サンプル10〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.96 : 0.01 : 0.03$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.96}Al_{0.01}Mg_{0.03}O_2$ を合成した。

【0088】そして、この $LiCo_{0.96}Al_{0.01}Mg_{0.03}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0089】〈サンプル11〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.94 : 0.01 : 0.05$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.94}Al_{0.01}Mg_{0.05}O_2$ を合成した。

【0090】そして、この $LiCo_{0.94}Al_{0.01}Mg_{0.05}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0091】〈サンプル12〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li : Co : Al : Mg = 1.02 : 0.92 : 0.01 : 0.07$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.92}Al_{0.01}Mg_{0.07}O_2$ を合成した。

【0092】そして、この $LiCo_{0.92}Al_{0.01}Mg_{0.07}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様に

して円筒型非水電解液電池を作製した。

【0093】〈サンプル13〉炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Al:Mg=1.02:0.89:0.01:0.1$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.89}Al_{0.01}Mg_{0.1}O_2$ を合成した。

【0094】そして、この $LiCo_{0.89}Al_{0.01}Mg_{0.1}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0095】〈サンプル14〉炭酸マグネシウムを用いずに、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムとを、モル比で $Li:Co:Al=1.02:0.99:0.1$ となるように混合したこと以外は、サ＊

	Al	Mg	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23℃100% 容量維持率(%)	50℃100% 容量維持率(%)
サンプル9	0.010	0.001	1890	95.3	95.1	78.9
サンプル2	0.010	0.010	1700	95.0	95.3	81.8
サンプル10	0.010	0.030	1720	95.2	95.4	80.5
サンプル11	0.010	0.050	1710	95.1	94.4	77.2
サンプル12	0.010	0.070	1700	95.1	90.1	69.1
サンプル13	0.010	0.100	1710	94.9	84.3	63.3
サンプル14	0.010	0.000	1700	94.6	93.0	71.5
サンプル8	0.000	0.000	1710	95.0	93.2	72.1

【0099】Coの一部をAlのみで置換したサンプル14では、Co非置換のサンプル8に比べても容量維持率が低下してしまった。一方、Coの一部をAlとMgとで置換したサンプル2及びサンプル9～サンプル11では、容量維持率が向上しており、常温時及び高温時でのサイクル特性が改善されていることがわかる。しかし、Mgの比率が0.05を越えるサンプル12及びサンプル13の場合には、初期の充放電効率の低下はみられないが、サイクル特性が低下している。従って、Mgの添加量 z は、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲とすることが好ましいことがわかった。

【0100】・クロム量についての検討
つぎに示すサンプル15～サンプル20では、Coの一部を、Cr比率を変えながら、CrとMgとで置換したリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いて非水電解液電池を作製し、それらの電池特性を評価した。

【0101】〈サンプル15〉水酸化アルミニウムに代えて酸化クロムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化クロムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Cr:Mg=1.02:0.989:0.001:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.989}Cr_{0.001}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0102】そして、この $LiCo_{0.989}Cr_{0.001}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0103】〈サンプル16〉水酸化アルミニウムに代えて酸化クロムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルト

＊ンブル1と同様にして $LiCo_{0.99}Al_{0.01}O_2$ を合成した。

【0096】そして、この $LiCo_{0.99}Al_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0097】サンプル9～サンプル14の電池について、上述のようにして測定した初期容量、初期効率、23℃及び50℃における100サイクル容量維持率を、Al及びMgの比率と併せて表2に示す。なお、表2では、サンプル2及びサンプル8の電池についての評価結果も共に示している。

【0098】

【表2】

と、酸化クロムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Cr:Mg=1.02:0.98:0.01:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.98}Cr_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0104】そして、この $LiCo_{0.98}Cr_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0105】〈サンプル17〉水酸化アルミニウムに代えて酸化クロムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化クロムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Cr:Mg=1.02:0.96:0.03:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.96}Cr_{0.03}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0106】そして、この $LiCo_{0.96}Cr_{0.03}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0107】〈サンプル18〉水酸化アルミニウムに代えて酸化クロムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化クロムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Cr:Mg=1.02:0.94:0.05:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.94}Cr_{0.05}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0108】そして、この $LiCo_{0.94}Cr_{0.05}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0109】〈サンプル19〉水酸化アルミニウムに代

えて酸化クロムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化クロムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $\text{Li} : \text{Co} : \text{Cr} : \text{Mg} = 1.02 : 0.92 : 0.07 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $\text{LiCo}_{0.92}\text{Cr}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。

【0110】そして、この $\text{LiCo}_{0.92}\text{Cr}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0111】〈サンプル20〉水酸化アルミニウムに代えて酸化クロムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化クロムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $\text{Li} : \text{Co} : \text{Cr} : \text{Mg} = 1.02 : 0.89 : 0.1 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1*

	Cr	Mg	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23°C100サイクル 容量維持率(%)	50°C100サイクル 容量維持率(%)
サンプル7	0.000	0.010	1710	95.1	92.5	65.8
サンプル15	0.001	0.010	1710	95.1	93.8	75.5
サンプル16	0.010	0.010	1720	94.8	95.1	80.0
サンプル17	0.030	0.010	1670	94.6	95.0	81.1
サンプル18	0.050	0.010	1680	94.5	94.2	80.5
サンプル19	0.070	0.010	1580	88.1	92.3	70.2
サンプル20	0.100	0.010	1440	83.3	90.9	62.2
サンプル8	0.000	0.000	1710	95.0	93.2	72.1

【0115】Coの一部をMgのみで置換したサンプル7では、Co非置換のサンプル8に比べても容量維持率が低下してしまった。一方、Coの一部をCrとMgとで置換したサンプル15～サンプル18では、容量維持率が向上しており、常温時及び高温時でのサイクル特性が改善されていることがわかる。しかし、Crの比率が0.05を越えるサンプル19及びサンプル20の場合には、初期の充放電効率が大きく低下する。従って、Crの添加量zは、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲とすることが好ましいことがわかった。

【0116】・カルシウム量についての検討

つぎに示すサンプル21～サンプル26では、Coの一部を、Ca比率を変えながら、AlとCaとで置換したリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いて非水電解液電池を作製し、それらの電池特性を評価した。

【0117】〈サンプル21〉炭酸マグネシウムに代えて炭酸カルシウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸カルシウムとを、モル比で $\text{Li} : \text{Co} : \text{Al} : \text{Ca} = 1.02 : 0.98 : 0.01 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。

【0118】そして、この $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0119】〈サンプル22〉炭酸マグネシウムに代えて炭酸カルシウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバル

*と同様にして $\text{LiCo}_{0.89}\text{Cr}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。

【0112】そして、この $\text{LiCo}_{0.89}\text{Cr}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0113】サンプル15～サンプル20の電池について、上述のようにして測定した初期容量、初期効率、23°C及び50°Cにおける100サイクル容量維持率を、Cr及びMgの比率と併せて表3に示す。なお、表3では、サンプル7及びサンプル8の電池についての評価結果も共に示している。

【0114】

【表3】

トと、水酸化アルミニウムと、炭酸カルシウムとを、モル比で $\text{Li} : \text{Co} : \text{Al} : \text{Ca} = 1.02 : 0.98 : 0.01 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。

【0120】そして、この $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0121】〈サンプル23〉炭酸マグネシウムに代えて炭酸カルシウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸カルシウムとを、モル比で $\text{Li} : \text{Co} : \text{Al} : \text{Ca} = 1.02 : 0.96 : 0.01 : 0.03$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ を合成した。

【0122】そして、この $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0123】〈サンプル24〉炭酸マグネシウムに代えて炭酸カルシウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸カルシウムとを、モル比で $\text{Li} : \text{Co} : \text{Al} : \text{Ca} = 1.02 : 0.94 : 0.01 : 0.05$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $\text{LiCo}_{0.94}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。

【0124】そして、この $\text{LiCo}_{0.94}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0125】〈サンプル25〉炭酸マグネシウムに代えて炭酸カルシウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸カルシウムとを、モル比で $Li:Co:Al:Ca=1.02:0.92:0.01:0.07$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.92}Al_{0.01}Ca_{0.07}O_2$ を合成した。

【0126】そして、この $LiCo_{0.92}Al_{0.01}Ca_{0.07}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0127】〈サンプル26〉炭酸マグネシウムに代えて炭酸カルシウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸カルシウムとを、モル比で $Li:Co:Al:Ca=1.02:0.89:*$

* $0.01:0.1$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.89}Al_{0.01}Ca_{0.1}O_2$ を合成した。

【0128】そして、この $LiCo_{0.89}Al_{0.01}Ca_{0.1}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0129】サンプル21～サンプル26の電池について、上述のようにして測定した初期容量、初期効率、23℃及び50℃における100サイクル容量維持率を、Cr及びMgの比率と併せて表4に示す。なお、表4では、サンプル8及びサンプル14の電池についての評価結果も共に示している。

【0130】

【表4】

	Al	Ca	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23℃100サイクル 容量維持率(%)	50℃100サイクル 容量維持率(%)
サンプル14	0.010	0.000	1700	94.8	93.0	71.5
サンプル21	0.010	0.001	1710	95.1	95.2	78.5
サンプル22	0.010	0.010	1680	94.9	95.1	80.2
サンプル23	0.010	0.030	1690	94.8	95.5	81.1
サンプル24	0.010	0.050	1670	94.6	94.4	76.4
サンプル25	0.010	0.070	1660	94.5	89.3	67.8
サンプル26	0.010	0.100	1660	94.6	82.1	60.4
サンプル8	0.000	0.000	1710	95.0	93.2	72.1

【0131】Coの一部をAlのみで置換したサンプル14では、Co非置換のサンプル8に比べても容量維持率が低下してしまった。一方、Coの一部をAlとCaとで置換したサンプル21～サンプル24では、容量維持率が向上しており、常温時及び高温時でのサイクル特性が改善されていることがわかる。しかし、Caの比率が0.05を越えるサンプル25及びサンプル26の場合には、初期の充放電効率の低下はみられないが、サイクル特性が低下してしまっている。従って、Caの添加量 z は、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲とすることが好ましいことがわかった。

【0132】・各種置換元素についての検討
つぎに示すサンプル27～サンプル29では、Coの一部を、Al、Cr、V、Mn又はFeとMgとで置換したリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いて非水電解液電池を作製し、それらの電池特性を評価した。

【0133】〈サンプル27〉水酸化アルミニウムに代えて酸化バナジウムを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化バナジウムと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:V:Mg=1.02:0.98:0.01:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.98}V_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0134】そして、この $LiCo_{0.98}V_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0135】〈サンプル28〉水酸化アルミニウムに代

えて酸化マンガンを用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化マンガンと、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Mn:Mg=1.02:0.98:0.01:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.98}Mn_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0136】そして、この $LiCo_{0.98}Mn_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0137】〈サンプル29〉水酸化アルミニウムに代えて酸化鉄を用い、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化鉄と、炭酸マグネシウムとを、モル比で $Li:Co:Cr:Mg=1.02:0.98:0.01:0.01$ となるように混合したこと以外は、サンプル1と同様にして $LiCo_{0.98}Fe_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を合成した。

【0138】そして、この $LiCo_{0.98}Fe_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0139】サンプル27～サンプル29の電池について、上述のようにして測定した初期容量、初期効率、23℃及び50℃における100サイクル容量維持率を、Al、Cr、V、Mn、Fe又はMgの比率と併せて表5に示す。なお、表5では、サンプル2、サンプル16及びサンプル8の電池についての評価結果も共に示している。

【0140】

【表5】

	y	z	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23°C100% 容量維持率(%)	50°C100% 容量維持率(%)
サンプル27	V:0.010	Mg:0.010	1680	94.9	95.0	78.8
サンプル28	Mn:0.010	Mg:0.010	1680	94.9	95.1	78.6
サンプル29	Fe:0.010	Mg:0.010	1690	94.8	94.8	78.7
サンプル2	Al:0.010	Mg:0.010	1700	95.0	95.3	81.8
サンプル16	Cr:0.010	Mg:0.010	1720	94.8	95.1	80.0
サンプル8	0.000	0.000	1710	95.0	95.2	72.1

【0141】表5から明らかなように、Coの一部をAl、Cr、V、Mn又はFeと、Mgとで置換したサンプル2、サンプル16及びサンプル27～サンプル29では、Co非置換のサンプル8に比べて容量維持率が向上しており、常温時及び高温時のサイクル特性が改善されていることがわかる。ただし、高温でのサイクル特性改善の効果は、Al又はCrを用いたサンプル2、サンプル16場合に特に顕著に現れており、Al又はCrを用いることが好ましいことがわかった。

【0142】・正極活物質の合成原料についての検討につき示すサンプル30～サンプル31では、出発原料を変えて正極活物質を合成し、その正極活物質を用いて非水電解液電池を作製し、それらの電池特性を評価した。

【0143】〈サンプル30〉炭酸マグネシウムに代えて酸化マグネシウムを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。

【0144】そして、この $\text{LiCo}_{0.98}\text{MnAl}_{0.01}\text{M}^*$

	正極活物質 出発原料	初期容量 (mAh)	初期効率 (%)	23°C100% 容量維持率(%)	50°C100% 容量維持率(%)
サンプル30	酸化マグネシウム	1670	94.8	93.8	74.3
サンプル2	炭酸マグネシウム	1700	95.0	95.3	81.8
サンプル31	酸化カルシウム	1670	94.5	94.0	74.1
サンプル22	炭酸カルシウム	1680	94.9	95.1	80.2
サンプル8	—	1710	95.0	95.2	72.1

【0149】表6から明らかなように、正極活物質の合成原料、特にMg、Caの供給源として酸化物を用いたサンプル30、サンプル31では、炭酸塩を用いたサンプル2、サンプル22と比較して、サイクル特性改善の効果が十分に現れていない。従って、正極活物質の合成原料、特にMg、Caの供給源としては、炭酸塩を用いることが好ましいことがわかった。

【0150】

【発明の効果】本発明では、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表す。また、x、y、zは、そ

* $\text{gO}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0145】〈サンプル31〉炭酸カルシウムに代えて酸化カルシウムを用いたこと以外は、サンプル22と同様にして $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。

【0146】そして、この $\text{LiCo}_{0.98}\text{MnAl}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いてサンプル1と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0147】サンプル30～サンプル31の電池について、上述のようにして測定した初期容量、初期効率、23°C及び50°Cにおける100サイクル容量維持率を、正極活物質の合成原料と併せて表6に示す。なお、表6では、サンプル2、サンプル22及びサンプル8の電池についての評価結果も共に示している。

【0148】

【表6】

れぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることで、常温時のみならず、高温時においても当該正極活物質の安定性を向上させ、高温時の充放電特性に優れた非水電解質電池を実現することができる。

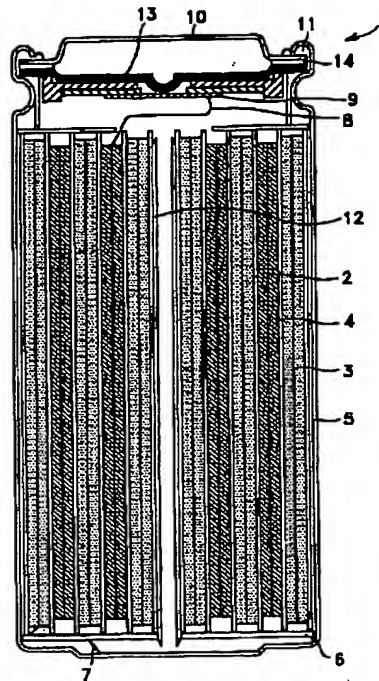
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電池缶

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AB05 AC06
 AE05
 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM03 AM04
 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14
 CJ02 CJ08 HJ02
 5H050 AA05 AA07 BA17 CA08 CB07
 CB20 EA24 GA02 GA10 HA02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成16年10月7日(2004.10.7)

【公開番号】特開2001-319652(P2001-319652A)
 【公開日】平成13年11月16日(2001.11.16)
 【出願番号】特願2000-139152(P2000-139152)
 【国際特許分類第7版】

H O 1 M 4/58
 C O 1 G 51/00
 H O 1 M 4/02
 H O 1 M 10/40

【F I】

H O 1 M 4/58
 C O 1 G 51/00 A
 H O 1 M 4/02 C
 H O 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月19日(2003.9.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Al、Cr、V、Mn又はFeから選ばれ、
 る少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表し、
 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有することを特徴とする正極活物質。

【請求項2】

上記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Al
 を表し、Bは、Mgを表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されることを特徴とする
 請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】

正極と、負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備え、
 上記正極は、正極活物質として、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Al、Cr、
 V、Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ば
 れる少なくとも1種を表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されるリチウム遷移金属
 複合酸化物を含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項4】

上記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Al
 を表し、Bは、Mgを表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1, 0.001 \leq y \leq 0.05, 0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されることを特徴とする
 請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項5】

コバルト化合物と、リチウム化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを所定の割合で混合する混合工程と、

上記混合工程で得られる混合物を焼成することにより、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表される化合物を得る焼成工程とを有し、

上記混合工程において、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いることを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項6】

上記化合物は、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Alを表し、Bは、Mgを表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されることを特徴とする請求項5記載の正極活物質の製造方法。

【請求項7】

正極と、負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、

上記正極を作製する際に、

コバルト化合物と、リチウム化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン又は鉄から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを所定の割合で混合する混合工程と、

上記混合工程で得られる混合物を焼成することにより、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Al, Cr, V, Mn又はFeから選ばれる少なくとも1種を表し、Bは、Mg又はCaから選ばれる少なくとも1種を表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表される化合物を得る焼成工程とを有し、

上記混合工程において、マグネシウム又はカルシウムから選ばれる少なくとも1種の元素の化合物として、炭酸マグネシウム又は炭酸カルシウムを用いることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項8】

上記化合物は、一般式 $\text{LiCo}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (式中、Aは、Alを表し、Bは、Mgを表し、 x, y, z は、それぞれ $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ の範囲の数である。) で表されることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)